

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS **U. N. A. M.**

ESTUDIO QUIMICO DE LA CACALIA
DECOMPOSITA (A. GRAY)

DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS DE MATURINA,
MATURONA, DIMATURINA, MATURININA, Y MATURINONA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

PRESENTA EL QUIMICO

Jorge Correa Pérez

México, D. F.

1 9 6 5



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS SE LLEVO A CABO
BAJO LA DIRECCION DEL
DR. JESUS ROMO A.
EN EL
INSTITUTO DE QUIMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

AGRADEZCO AL INSTITUTO NACIONAL
DE LA INVESTIGACION CIENTIFICA,
Y EN ESPECIAL AL VOCAL QUIMICO,
DR. JOSE HERRAN A., EL OTORGA--
MIENTO DE UNA BECA QUE HIZO PO--
SIBLE LA REALIZACION DE ESTE --
TRABAJO.

INTRODUCCION

El matarique, (*Cacalia decomposita* A. Gray, fam. compuestas), es una planta herbácea de aproximadamente 1 m de altura provista de un rizoma fibroso. La planta se llama maturi o maturín en el lenguaje yaqui; crece en los estados del norte de México y la gente de esa región le ha encontrado aplicaciones medicinales sumamente variadas.

Las partes usadas en preparaciones medicinales son el rizoma con las raíces, p. ej. la tintura de ellas ha sido usada contra dolores reumáticos y para favorecer la cicatrización de úlceras y heridas; cocimientos de las raíces se han usado en el tratamiento de la diabetes y enfermedades del estómago, el hígado y los riñones.

El rizoma es de unos cuantos centímetros, vellosos en la base y con numerosas raíces de color amarillo claro que tiene olor aromático y sabor picante y amargo⁽¹⁾.

El estudio químico del matarique, que se ha llevado a cabo en el Instituto de Química, ha mostrado que la raíz es una fuente abundante de nuevas sustancias.

Recientemente se han reportado las estructuras de dos de estas sustancias; el cacalol y la cacalona⁽²⁾, y se han hecho detallados estudios químicos sobre ellas⁽³⁾. Se ha mostrado que estas sustancias son derivados del nafto (2,3-b) - furano (furotetralina), con las fórmulas estructurales I y II

El propósito de ésta tesis fué la determinación de las estructuras de ocho nuevos compuestos aislados de la misma fuente. (Mas tarde, cuando se hubieron determinado las estructuras, se encontró que algunos de ellos son artefactos del procedimiento de purificación).

Las características espectroscópicas de estos compuestos indicaron que pertenecían al mismo grupo químico. A ellos se les dieron nombres (o siglas) de acuerdo con su orden de obtención. Dichos compuestos se presentan en la tabla I.

TABLA I

COMPUESTO	DISOLVENTE EN QUE SE EXTRAJO DE LA RAIZ.	FRACCION CROMATO- GRAFICA DEL EX- TRACTO	DISOLVENTE EN QUE SE CRISTALIZO
M-1	85° pentano - - -	- - - - -	éter etílico
M-4	204° benceno	benceno-éter- cloroformo	cloroformo- acetona
M-5	170° benceno	hexano-benceno	acetona-hexano
M-7	121° benceno	benceno-éter- cloroformo	éter
M-10	96° hexano	hexano	acetona-hexano
M-13	101° etanol	benceno	acetona-hexano
M-14	151° benceno	cloroformo	metanol
M-18	169° hexano	hexano-benceno	cloroformo- metanol

Los datos de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (rnm), que fueron muy útiles en la determinación de las estructuras de estas sustancias, se resumen en la tabla núm. II.

T A B L A II †

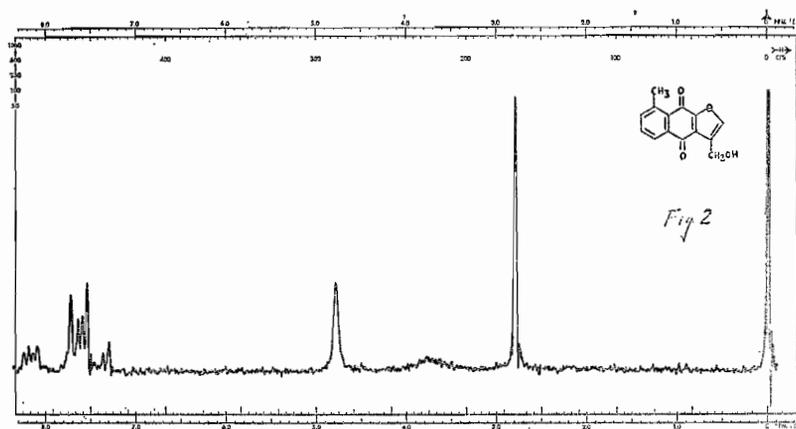
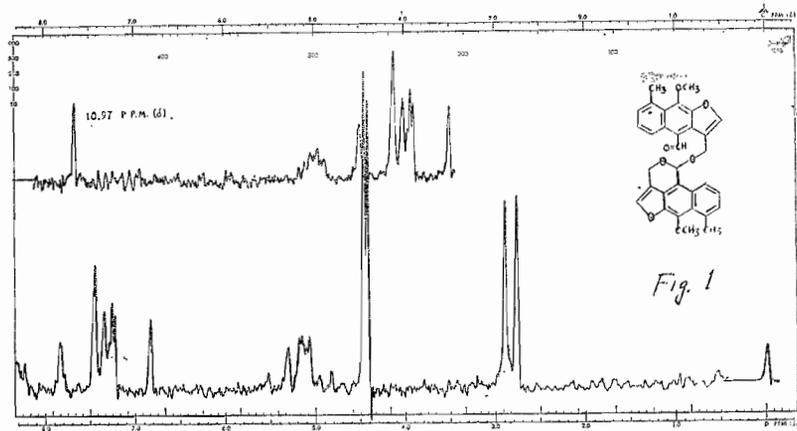
Compuesto	Acetato	Metilo	OH (Bencílico)	Metoxilo	Metileno bencílico	Protones * arómátics	protón aldehídico.
M-7 (maturina)	----	7.19	5.94	5.55	5.27	2.60, 2.22, 1.72	-0.83
M-1	7.92	7.24	-----	5.59	4.70	2.68, 2.22, 1.77	-0.96
DIACETATO V	7.90, 7.87	7.08	-----	5.67	4.71, 4.19	2.67, 2.18, 1.75	-----
M-14	-----	7.11	-----	5.59, 6.34	5.03	2.67, 1.67	3.53 (acetal)
M-13 **	-----	7.09	-----	5.60	5.01	2.67, 1.66	3.40 (acetal)
M-4 (dimaturina)	-----	7.25, 7.11	-----	5.58, 5.55	4.83	2.68, 2.18, 1.67	3.18, -0.97
M-5 (maturona)	-----	7.22	6.25	-----	5.23	2.38, 1.83	-----
Aldehído IX	-----	7.20	-----	-----	-----	1.72, 1.85, 2.40	-0.50
Formiato VI	-----	7.18	-----	-----	4.48	2.20	1.77 (formiat)
Acetato VII	7.88	7.23	-----	-----	4.64	2.38, 1.83	-----
Triacetato VIII	7.92, 7.55, 7.48	7.18	-----	-----	4.55	2.42	-----
M-10 (maturinina) *	-----	7.88, 7.43	-----	5.71	-----	2.80, 1.94	-0.73
Yodo-derivado XIII	-----	7.08	-----	-----	5.30	2.33, 2.08, 1.72	-----
M-18 (maturinona)	-----	7.66, 7.26	-----	-----	-----	2.48, 1.90	-----

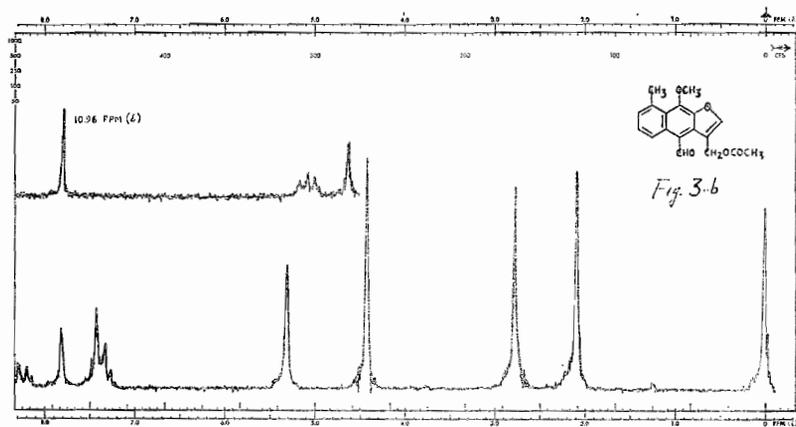
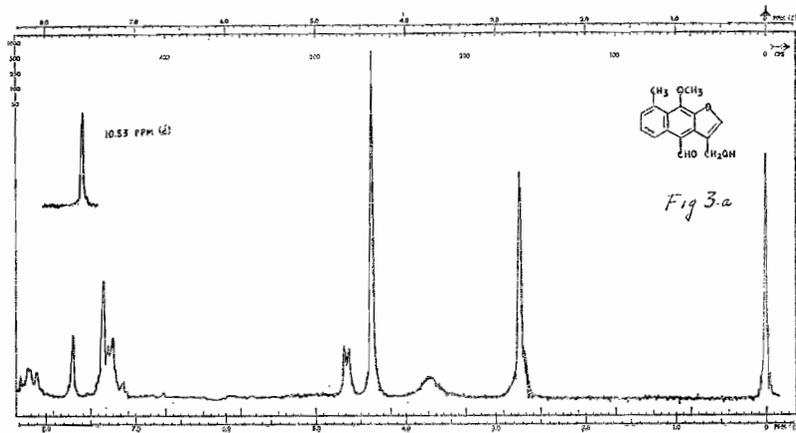
Los desplazamientos químicos están dados en unidades tau (τ)⁴ y las constantes de acoplamiento (J) en ciclos por segundo (cps)⁵.

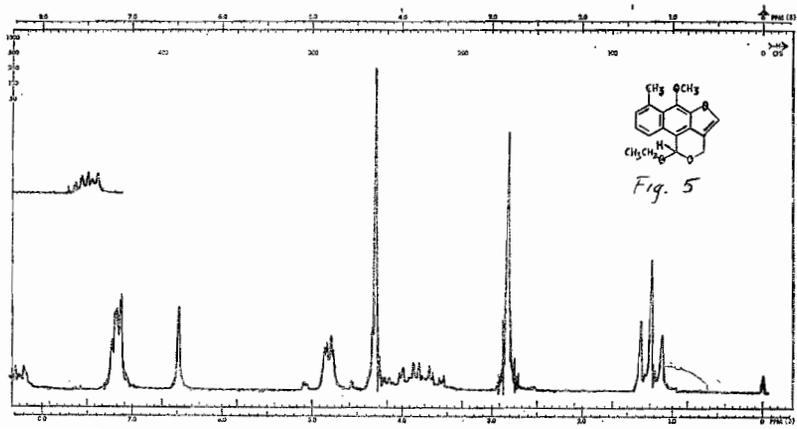
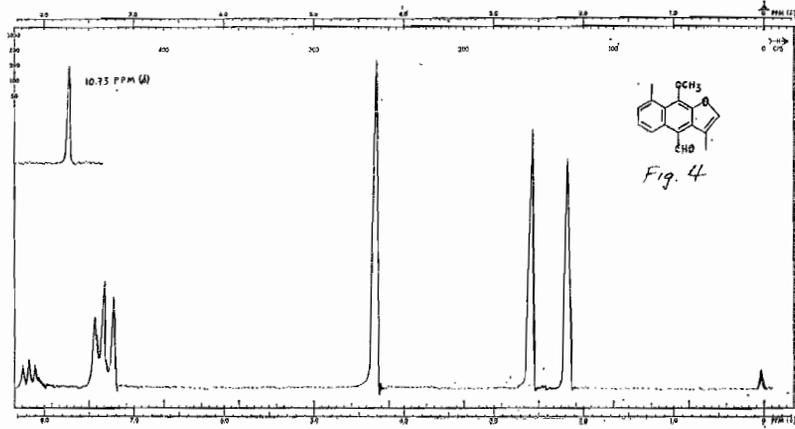
La integración de las señales de estos protones indicó cuatro de ellos (4H), excepto en dimaturina, en que correspondió a 8H.

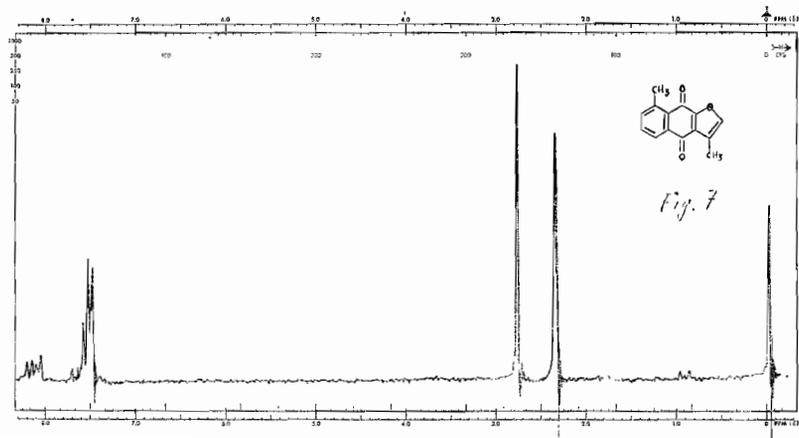
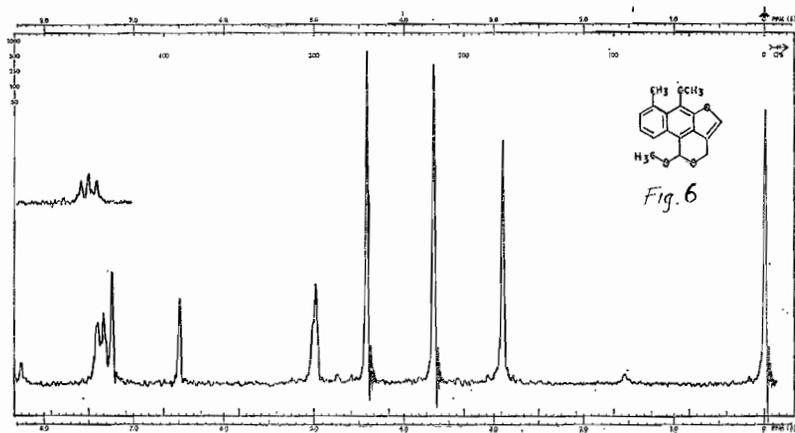
Los protones del grupo etilo de este acetal mostraron una señal triple centrada en 8.69 τ (3H), con J=7 cps, y una señal múltiple centrada en 6.03 τ (2H).

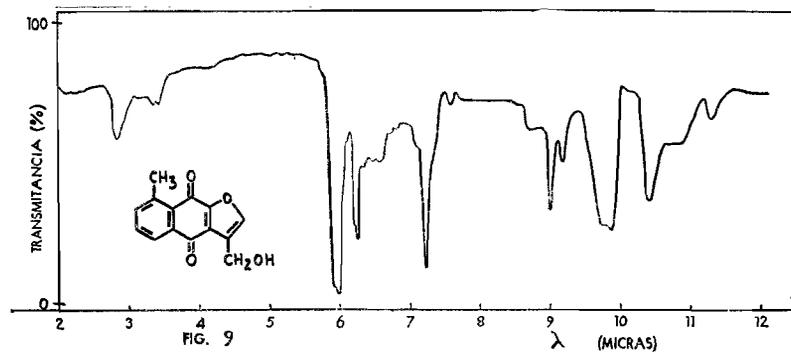
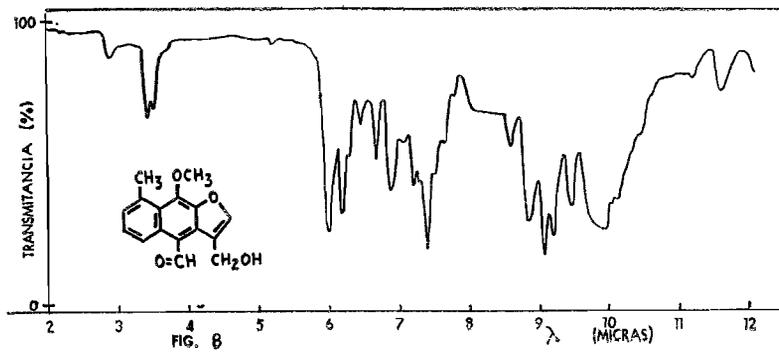
Este espectro se corrió en CCl₄. En todos los otros se usó CDCl₃ como disolvente. Se usó siempre -- Si (CH₃)₄ (τ = 10.00) como referencia interna⁴.

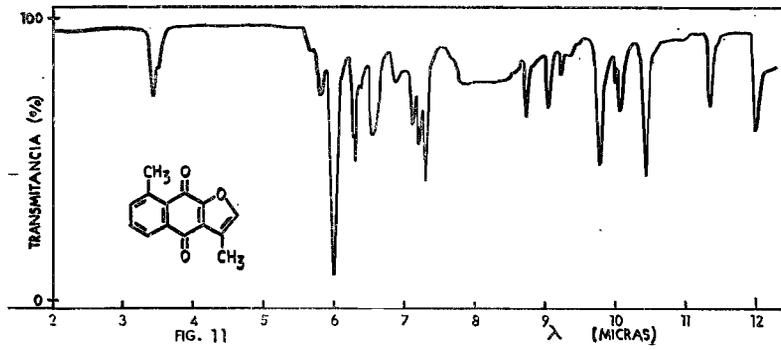
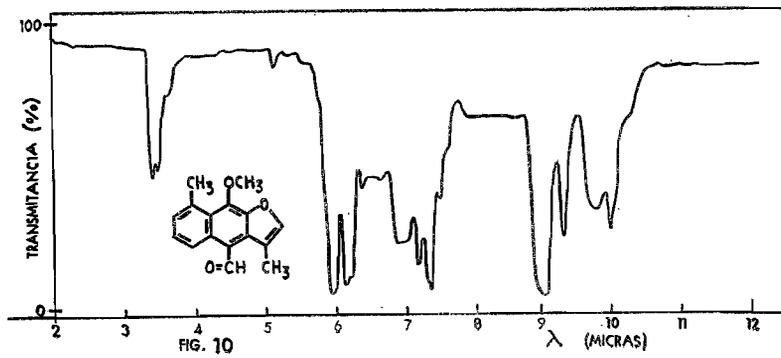












DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS.

El compuesto M-7 es una sustancia cristalina amarilla, de fórmula $C_{16}H_{14}O_4$, ópticamente inactiva, que se obtuvo a través de una extensiva purificación cromatográfica del extracto bencénico de la raíz.*

Algunos de los datos espectroscópicos de M-7 indican que posee un sistema aromático⁽⁶⁻⁸⁾: Ultravioleta (UV) λ max 251, 353 m μ ; ϵ 27000, 8550. Infrarrojo (IR) (fig. 8) ν max 1615- y 1500 cm^{-1} . Resonancia magnética nuclear (nmr) (fig. 3-a) señal triple centrada en 1.72 τ (1 H), sencilla en 2.22 τ (1 H) y señal compleja centrada en 2.60 τ (2 H).

Como se probó posteriormente, el núcleo aromático de M-7 y de los demás compuestos es el del nafto (2,3-b) furano, (furo-naftaleno)⁽⁹⁾. Esto se había supuesto apoyándose en consideraciones biogénicas⁽¹⁰⁾, ya que cacalol (I) y cacalona (II), aislados del extracto hexánico de la misma raíz, poseen dicho núcleo.

Por otra parte, la pirólisis de un derivado de M-7 en presencia de paladio en carbón dió un dimetilmtoxinaftaleno. Además, si de la fórmula de M-7 se sustraen los átomos que

Las fórmulas estructurales de estos compuestos se muestran en la pagina 16; las de sus derivados y compuestos relacionados, en la pagina 17.

pertenecen a los sustituyentes, los que restan corresponden a la fórmula del furonaftaleno.

Los sustituyentes del núcleo aromático de M-7 son los que se describen a continuación:

Un metilo, que fué determinado por análisis (Kuhn-Roth) y que aparece en el espectro de rmn como una señal sencilla en 7.19 t (3 H).

Un metoxilo, que fué determinado por análisis (Zeisel), y muestra en el espectro de rmn una señal aguda en 5.55 t (3 H).

Un grupo hidroximetileno ($-\text{CH}_2\text{OH}$), que origina en el espectro de IR una banda a 3460 cm^{-1} y en rmn da lugar a una señal doble en 5.27 t (2 H) y una ancha en 5.94 t (1 H); ésta desaparece al equilibrar el compuesto con óxido de deuterio. Dicho grupo se puede acetilar facilmente y se puede oxidar, en las condiciones adecuadas, al aldehído y al ácido correspondientes.

Finalmente, el compuesto M-7 posee un grupo aldehído; éste muestra en el espectro de rmn una señal sencilla en -0.83 t (1 H) y en el espectro de IR una banda a 1660 cm^{-1} . El aldehído M-7 forma una oxima incolora de fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ (III).

Por tratamiento con hidruro de litio y aluminio el aldehído puede reducirse al alcohol ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$). Este compuesto (IV) da un diacetato (V) que ya no muestra las absorciones del aldehído; en cambio muestra en el IR una banda ancha en 1730 cm^{-1} .

En el espectro de rmn dos señales sencillas, en 4.71 t (2 H) y 4.19 t (2 H), y una señal doble centrada en 7.90 t

(6 H), corresponden a los dos grupos acetoximetileno.

El hecho de que el restante oxígeno de M-7 no muestra ninguna evidencia espectroscópica ni química particular, está de acuerdo con la suposición de que forma parte del anillo heterocíclico en el sistema aromático de M-7 ⁽¹¹⁾.

El acetato de M-7, ($C_{18}H_{16}O_5$, amarillo), se obtuvo tratando M-7 con anhídrido acético en condiciones suaves. En su espectro de rnm (fig. 3-b), se observan las señales correspondientes al grupo acetoximetileno: un pico en 4.70 τ (2 H) y otro en 7.92 τ (3 H).

Dicho acetato resultó ser idéntico al compuesto M-1, aislado del extracto hexánico de la raíz. La determinación de la identidad de los dos compuestos se llevó a cabo por los métodos usuales ⁽¹²⁾: No hubo depresión en el punto de fusión de la mezcla. Los espectros de IR y rnm fueron superponibles, Los R_f de la cromatografía en placa delgada (cromatoplaca) fueron iguales.

Esta identidad se comprobó cuando se obtuvo M-7 como producto de la saponificación de M-1.

Posteriormente se obtuvo una prueba adicional de la presencia en M-7 de los grupos -CHO y -CH₂OH, además de información sobre la cercanía de sus posiciones relativas, mediante el examen del acetal metílico obtenido por el tratamiento de M-7 con metanol y ácido clorhídrico.

Tanto éste como los demás acetales de M-7, que se describen posteriormente, se forman con extraordinaria facilidad y -

rapidez.

El acetal metílico (incoloro, $C_{17}H_{16}O_4$) mostró ser -- idéntico con el compuesto M-14, obtenido de las A. M. en que se había aislado M-7 de la planta.

Comparándolo con M-7 se observa lo siguiente: M-14 ya no muestra en el IR bandas de carbonilo ni de oxhidrilo y ya no es acetilable. Tiene dos grupos metoxilo y un metilo (determinados por análisis químico); uno de los metilos está unido al núcleo aromático y el otro está comprendido en la función acetálica.

El espectro de M-14 en rmn (Fig 6) exhibe dos señales sencillas en 6.34 t (3 H) y 5.59 t (3 H) correspondientes a los dos metoxilos, aromático y acetálico respectivamente. La señal atribuida al hidrógeno aldehídico ha sido desplazada a mayor campo (3.53 t) ya que ahora pertenece a la función acetálica. Los protones del grupo oximetileno aparecen como una señal sencilla en 5.03 t (2 H).

El acetal etílico, (incoloro, $C_{18}H_{18}O_4$), fué preparado por tratamiento de M-7 con etanol y ácido clorhídrico y resultó ser igual al compuesto M-13, obtenido del extracto etanólico de la planta.

El espectro de rmn de M-13 (fig. 5), es sumamente parecido al de M-14, la única diferencia consiste en que en vez de la señal del metoxilo acetálico, que posee M-14, en el espectro de M-13 aparecen las señales del etoxilo correspondiente.

De los datos expuestos se deduce que en la formación de los acetales participan el grupo aldehído y el hidroximetileno de una molécula de M-7, más una molécula de un alcohol (metanol o etanol).

Estos dos acetales parecen ser más bien productos formados en el proceso de aislamiento, que sustancias contenidas en la planta.

Posteriormente, como producto del tratamiento de M-7 con ácido acético, se obtuvo un compuesto amarillo de fórmula $C_{32}H_{26}O_7$. Por los métodos usuales se mostró la identidad de éste con el compuesto M-4, aislado del extracto bencénico de la raíz.

Las características espectroscópicas y químicas de M-4 hacen evidente que éste es un acetal que resulta de la condensación de dos moléculas de M-7, en la cual toman parte los grupos hidroximetileno y aldehído de una molécula de M-7 más el hidroximetileno de otra.

El espectro en el IR de M-4 muestra una banda de carbono aldehídico en 1660 cm^{-1} . Su espectro de rmn (fig. 1) es sumamente informativo y característico: No muestra protones hidroxílicos. Las agudas señales en -0.97 t (1H) y 3.18 t (1 H) corresponden a los protones del aldehído y del acetal, respectivamente. Una señal compleja centrada en 4.83 t (4 H) corresponde a dos grupos metileno. Las cuatro señales en 7.25 , 7.11 , 5.58 y 5.55 t (3 H cada una) se asignan a dos C-metilos y dos

metoxilos. Finalmente, una señal compleja centrada en -- 2.68 t (5 H), una sencilla en 2.18 t (1 H) y una cuádruple - centrada en 1.67 t (2 H), se adscriben a ocho protones unidos a núcleo aromático.

La estructura de M-7 y los demás compuestos descritos se aclaró con el estudio de las propiedades del compuesto M-5, - estrechamente relacionado con los anteriores.

La sustancia M-5 es una p-quinona amarilla, de fórmula - $C_{14}H_{10}O_4$, que fué aislada del extracto bencénico de las raíces.

Se correlacionó con los compuestos anteriores cuando se comprobó su identidad con la del producto obtenido por una oxidación suave del acetal M-4 con ácido crómico.

M-5 ya no posee los agrupamientos metoxilo ni aldehído. Su espectro en el IR (fig. 9) muestra bandas en 1670 cm^{-1} , correspondientes a los carbonilos quinonoides y en 3500 cm^{-1} , - que pertenece al grupo hidroximetileno. M-5 no reacciona - con o-fenilendiamina.

En su espectro de rmn (fig. 2) se encuentran las señales en 5.23 t (2 H) y 6.25 t (1 H), correspondientes al grupo -- CH_2OH . Este no fué oxidado en la reacción a causa de que - en ella se obtuvo el formiato (VI). Sólo después, en el -- proceso de aislamiento y purificación, el formiato se hidrolizó parcialmente y se obtuvo el alcohol libre (M-5). M-5 - sigue poseyendo un metilo (determinado por análisis químico) - que está apoyado sobre el núcleo aromático y al cual se asigna

en el espectro de rmn , (fig. 2), la señal sencilla en 7.22 τ (3 H).

En el espectro de masas de M-5*, sobresalen en intensidad los picos de m/e en 242 (ión molecular); 224 (pico base, resultado de la pérdida de H_2O); en 196, 168 y 140 (pérdidas sucesivas de CO); y en 139, de acuerdo con lo esperado de las características estructurales de M-5 (13) que, como se ha expuesto, posee un alcohol primario, un grupo quinónico y un oxígeno etéreo.

El compuesto M-5 forma con facilidad un acetato ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$) (VII), que muestra en su espectro de IR bandas en 1740 cm^{-1} (éster) y en 1665 cm^{-1} (C=O quinonoide).

Dicho acetato (VII) se obtuvo también mediante la oxidación de M-1 con ácido crómico. De este modo se confirmó la relación existente entre los compuestos M-7 (metoxi-aldehído) y M-5 (quinona).

El tratamiento de M-5 con zinc y anhídrido acético proporcionó el triacetato de fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (VIII), como resultado de la reducción acetilante de la quinona y la acetilación del alcohol. El triacetato exhibe en el espectro de IR una banda intensa y ancha en 1750 cm^{-1} (ésteres).

* Los espectros de masas fueron determinados en el institut de chimie des substances naturelles, Gif-sur-Ivette, Francia, por una cortesía del Prof. E. Lederer a quien estoy sumamente agradecido.

Como producto de la oxidación suave de M-5 con trióxido de cromo se obtuvo la quinona-aldehído (IX), resultante de la oxidación del grupo hidroximetileno, que había subsistido en las oxidaciones descritas anteriormente. En esta oxidación se obtuvo también una pequeña cantidad del ácido correspondiente, (X).

Dicho aldehído (IX), de fórmula $C_{14}H_8O_4$, da prueba positiva de Tollens; en su espectro de rmn el hidrógeno aldehídico - da lugar a una señal sencilla situada en -0.50τ (1 H).

La reducción acetilante del aldehído proporcionó el mismo triacetato (VIII) que se obtuvo de la reducción acetilante de M-5. Evidentemente, en las condiciones de la reacción el aldehído se redujo al alcohol, que se acetiló.

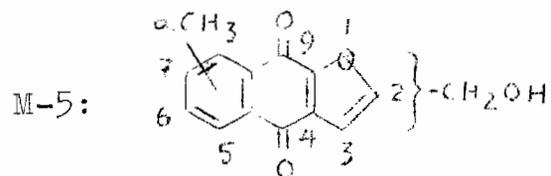
Como producto de la oxidación de M-5 con peróxido de hidrógeno, en medio alcalino, se obtuvo ácido 3-Metilftálico, el cual fué caracterizado como anhídrido (XI).

El resultado de esta reacción es sumamente interesante, - ya que obliga a hacer las siguientes consideraciones con respecto a la estructura de M-5, M-7 y compuestos relacionados:

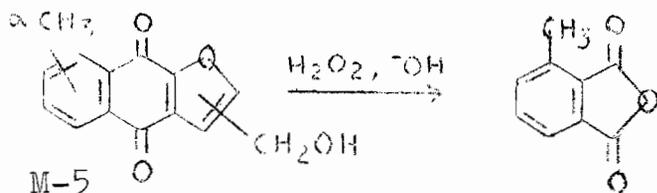
En la oxidación de M-5 sólo puede obtenerse ácido 3-metilftálico si el grupo metilo se localiza en el anillo bencénico externo del furonaftaleno y está en posición α (alfa).

Consecuentemente, el anillo quinónico de M-5 es el central. La p-quinona sólo se acomoda en el furonaftaleno si la anillación de éste es lineal, (lo que confirma que el

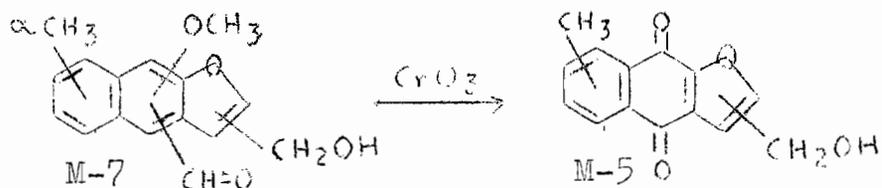
núcleo aromático es el del nafto (2,3-b) furano:



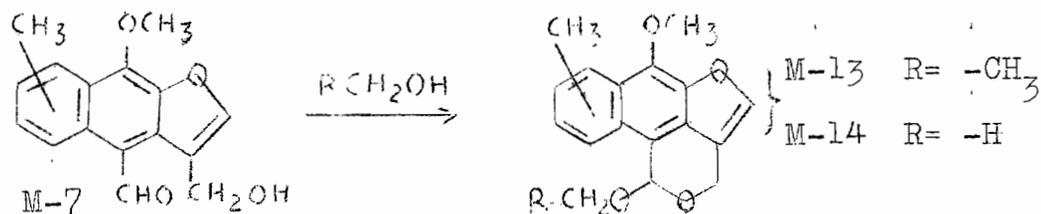
El grupo hidroximetileno no puede estar en ninguno de los anillos del naftaleno; entonces tiene que estar en el furánico:



Sólamente los grupos aldehído y metoxilo de M-7 se pierden en la oxidación que produce M-5, de modo que en M-7 estos grupos están insertados en las posiciones en que al oxidar aparecen los carbonilos de la quinona; es decir, en M-7 el metoxilo y el aldehído están unidos al anillo central:



La extraordinaria facilidad con que M-7 forma los acetales sólo puede explicarse si se considera que el hidroximetileno no está unido al anillo furánico en el C-3, y que el aldehído está del mismo lado de la molécula, o sea en C-4. El metoxilo está entonces en C-9. El metilo sólo puede estar en C-5 o en C-8:

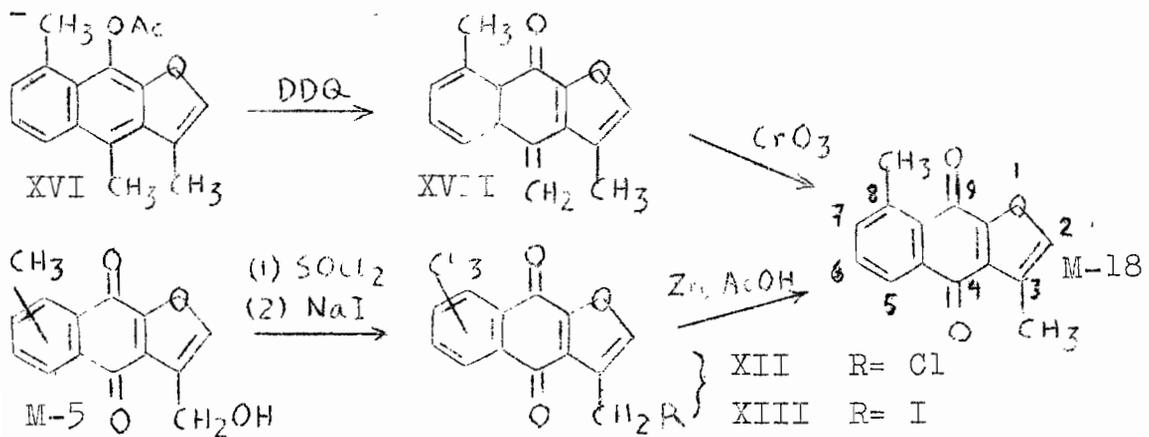


La posición exacta del metilo pudo determinarse como resultado de las siguientes reacciones:

El tratamiento de M-5 con cloruro de tionilo dió el derivado clorometilénico (XII), éste se trató con yoduro de sodio para obtener el compuesto yodado, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{I}$, (XIII).

La eliminación reductora del yodo en este compuesto (XIII) condujo, aunque en bajo rendimiento, a la transformación del grupo hidroximetileno, unido al C-3, en un nuevo grupo metilo. El compuesto dimetilado resultó ser idéntico con M-18, una quinona aislada del extracto hexánico de las raíces.

Los compuestos M-18, M-5, M-7 y sus acetales se correlacionaron con el cacalol (I), y por tanto sus estructuras se elucidaron totalmente, cuando se probó la identidad de M-18 con la naftofurandiona obtenida por oxidación del acetato de cacalol (XVI) con 2,3 dicloro 5,6 dicianobenzoquinona (DDQ), y luego con trióxido de cromo (a través del derivado metilénico XVII) (3).



Por lo tanto, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, se asigna al grupo metilo su posición en el C-8 del núcleo. Consecuentemente, ya que se conocen las relaciones que guardan entre sí todos los compuestos, se pueden asignar a ellos las estructuras indicadas en la pag. 15.

Del extracto hexánico de las raíces de matarique fué aislado, en pequeña cantidad, el compuesto M-10, un sólido cristalino amarillo de fórmula $C_{16}H_{14}O_3$.

El compuesto M-10 no es acetilable; tiene un carbonilo aldehídico, puesto que da prueba positiva de Tollens y forma una oxima, de fórmula $C_{16}H_{15}O_3N$. En el espectro de UV, M-10 muestra absorciones en 251 y 253 $m\mu$; (ϵ 27000, 8550). En el IR (fig. 10), M-10 muestra una banda de absorción a 1675 cm^{-1} (carbonilo aldehídico).

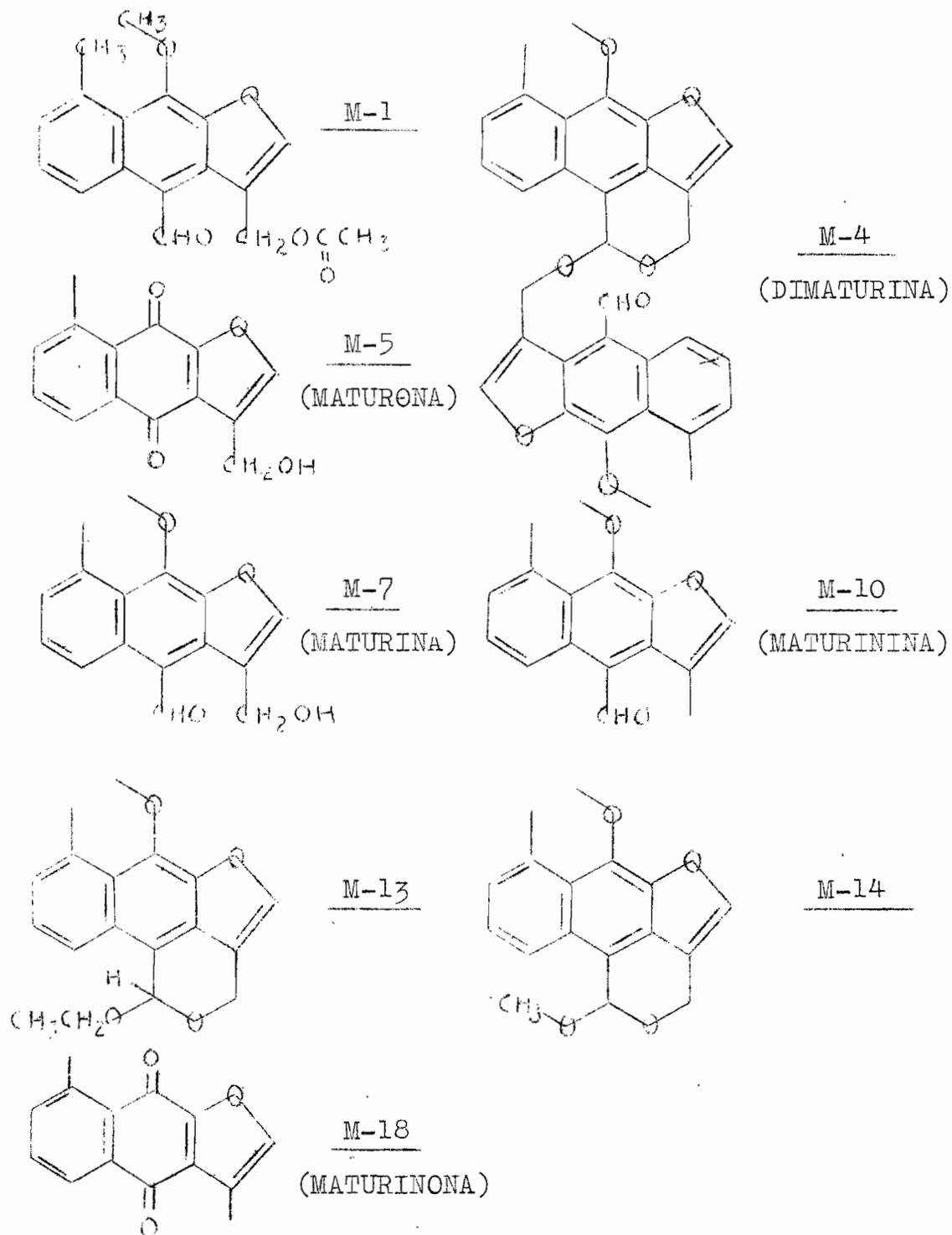
En el espectro de rnm de M-10 (fig. 4), una señal compleja centrada en 2.80 τ (3 H) y una triple en 1.94 τ (1 H) son

atribuidas a cuatro protones aromáticos. Una señal aguda en -0.73τ (1 H) corresponde a un hidrógeno aldehídico. Un grupo metoxilo (encontrado en el análisis químico) es el causante de una señal sencilla en 5.71τ (3 H). Dos señales sencillas, en 7.88 y 7.43τ (3 H cada una), indican la presencia de dos metilos aromáticos (determinados también por análisis químico).

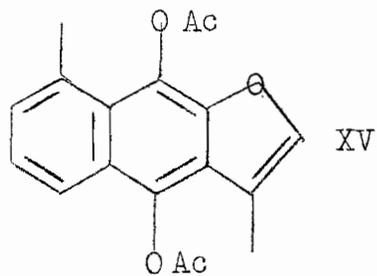
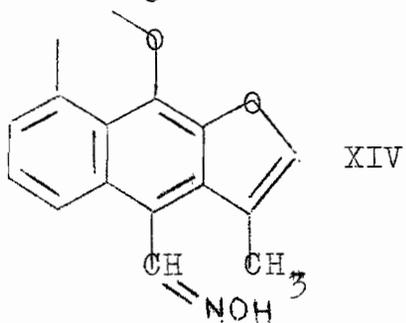
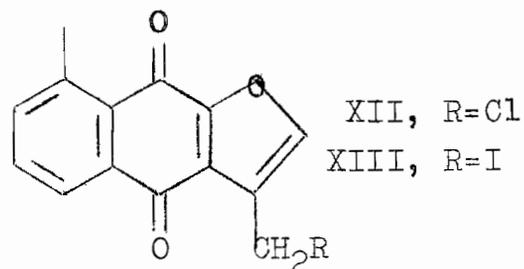
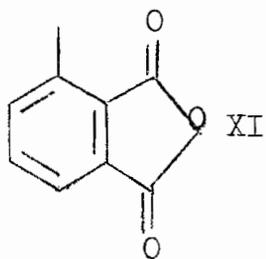
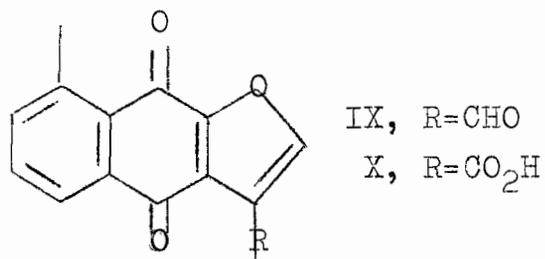
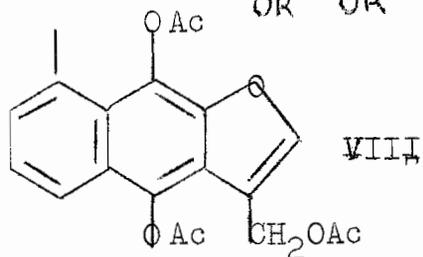
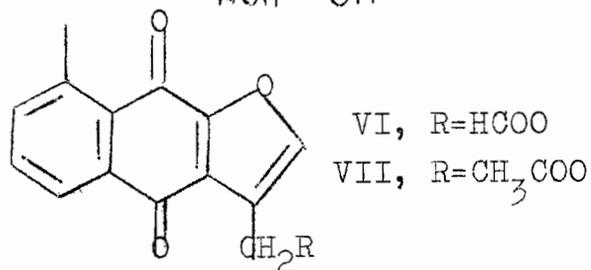
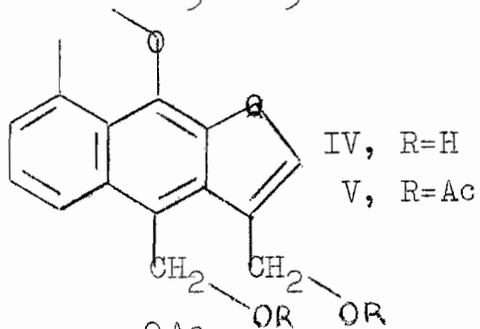
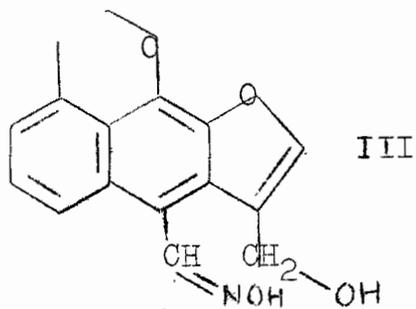
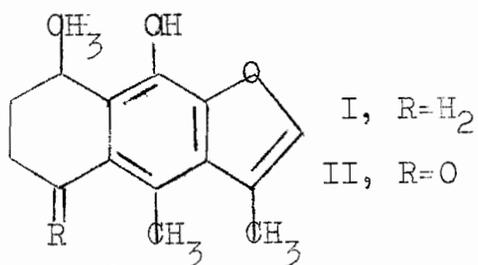
Tales características espectroscópicas de M-10, muy similares a las de M-7, indican que aquella sustancia es un derivado furonaftalénico estrechamente relacionado con M-7 y que posee en el C-3 un grupo metilo, en lugar del hidroximetileno de éste.

M-10 pudo correlacionarse con los compuestos anteriores cuando de él se obtuvo, como producto de la oxidación con ácido crómico, la quinona M-18. Este resultado permitió establecer su estructura, ya que consideraciones biogenéticas (10) permiten asignar posiciones al grupo aldehído, en el C-4 del núcleo furonaftalénico y al grupo metoxilo, en el C-9:





FORMULAS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS DE LA
CACALIA DECOMPOSITA (A. GRAY).



Al llevar a cabo el estudio químico del matarique, además de determinar las estructuras de los compuestos, se encontraron algunos hechos interesantes que merecen un comentario mas amplio.

Una vez conocidas las estructuras de los compuestos se pueden examinar con mas detalle algunas de sus características espectroscópicas.

En concordancia con la teoría de la relación entre estructura y color ⁽¹⁴⁾, estos compuestos muestran las siguientes propiedades: Aquellos en los cuales se tiene el cromóforo aldehídico en conjugación con el sistema aromático (M-4, M-7, M-10, etc.) son amarillos. Los compuestos quinónicos (M-5, M-18) son también amarillos. Aquellas sustancias en las cuales se ha eliminado el cromóforo por reducción, formación de acetales, etc. (dihidro M-7 (IV), M-13, M-14 etc.) son incoloras. Por vía de comparación conviene recordar que cacalol, naftaleno y antraceno son incoloros, en tanto que el 3,4 dihidroxinaftaleno es amarillo y el antraldehído es anaranjado.

En el espectro de IR, la frecuencia de absorción del carbonilo aldehídico de M-1, M-4, M-7 y M-10 (alrededor de 1665 cm^{-1}) es especialmente baja, aún considerando que se trata de aldehidos aromáticos ⁽¹⁵⁾; sin embargo está de acuerdo con el hecho de que sustituyentes -OR en las posiciones meta y para del benzaldehído desplazan la absorción del carbonilo hacia frecuencias mas bajas. ⁽¹⁶⁾ Ej. Benzaldehído 1700 , veratraldehído 1665 , vainillina 1665 y aldehído protocatéuico 1645 cm^{-1} .

En el espectro de rnm de M-13, como se indicó anteriormente, los protones del etoxilo acetálico dan lugar a una señal triple centrada en 8.69 τ (3 H) con $J = 7$ cps, y una señal múltiple centrada en 6.03 τ (2 H).

Esta última, perteneciente al metileno, es aparentemente anormal, puesto que se esperaría que fuera una señal cuádruple (con una J de 7 cps), como corresponde a la parte A_2 de un sistema de protones interaccionantes A_2X_3 (o de un sistema A_2B_3 , con los valores de τ y de J usuales en los grupos etoxilo)⁽¹⁷⁾.

Su multiplicidad tampoco corresponde a la posterior interacción de los hidrógenos del metileno con otro protón o con otro grupo de protones (sistema $A_2X_3K_n$).

Al analizar detenidamente la mencionada señal del metileno se encontró que corresponde a la parte AB de un sistema -- ABX_3 (o ABC_3), haciéndose evidente la no-equivalencia magnética de esos protones metilénicos⁽¹⁸⁾.

En el compuesto M-13 el grupo etoxilo está unido a un carbono asimétrico; de estos resultados espectroscópicos y del examen de modelos moleculares es evidente la presencia de factores estéricos que impiden el giro libre de dicho grupo. Esto da como resultado que los protones del metileno se encuentren en ambientes magnéticos diferentes, probablemente debido a la despoblación de algunas conformaciones que de otra manera serían fácilmente accesibles al grupo etoxilo^(19, 20).

En la fig.12 se muestra el espectro de rmn del metileno en cuestión y el esquema de análisis del mismo.

En el análisis se encuentra que el desplazamiento químico entre los dos protones A y B del metileno ($\Delta\nu_{AB}$) es de 0.333 ± 0.002 ppm y que la constante de acoplamiento entre ellos (J_{AB}) es de 10.0 ± 0.5 cps. Las constantes del acoplamiento entre cada uno de estos y los protones del metilo son prácticamente iguales, ($J_{AX} = J_{BX}$), y tienen un valor de 7.0 ± 0.5 cps (21).

En este compuesto (M-13) también los protones del otro grupo oximetileno, (el que está unido al núcleo aromático), son no-equivalentes magnéticamente. Esto es explicable si se observa que este oximetileno también está unido al carbono asimétrico y además forma parte de un anillo que posee cierta rigidez, lo cual proporciona a cada uno de los protones un medio magnético diferente.

Estos protones aparecen en el espectro de rmn de M-13 en forma de una señal séxtuple centrada en 5.01 τ (2 H), en la cual la intensidad de los picos externos (satélites) es tan pequeña que a primera vista tiene la apariencia de una señal triple.

Dicha señal corresponde a la parte ab de un sistema abx (ó abc); el protón x resulta ser el unido al núcleo furánico, con el cual hay acoplamiento a larga distancia debido a la

presencia de una doble ligadura intermedia. Este interacciona además con los otros protones aromáticos, de modo que su señal se hace compleja⁽²²⁾.

La región correspondiente a dicho metileno en el espectro de rnm de M-13 se muestra en la fig. 13. En su análisis se advierte que el desplazamiento químico entre los protones a y b ($\Delta\nu_{ab} = 0.292 \text{ ppm} = 17.5 \text{ cps}$) es casi de la misma magnitud que la constante de acoplamiento entre ellos ($J_{ab} = 14 \text{ cps}$); - de aquí que la intensidad de los picos satélites sea comparativamente baja. Además, la constante de acoplamiento entre - los protones b y x ($J_{bx} = 2 \text{ cps}$) es diferente de la que existe entre a y x ($J_{ax} = 1 \text{ cps}$); ésta última es tan pequeña que los picos correspondientes no alcanzan a resolverse bien ⁽²¹⁾.

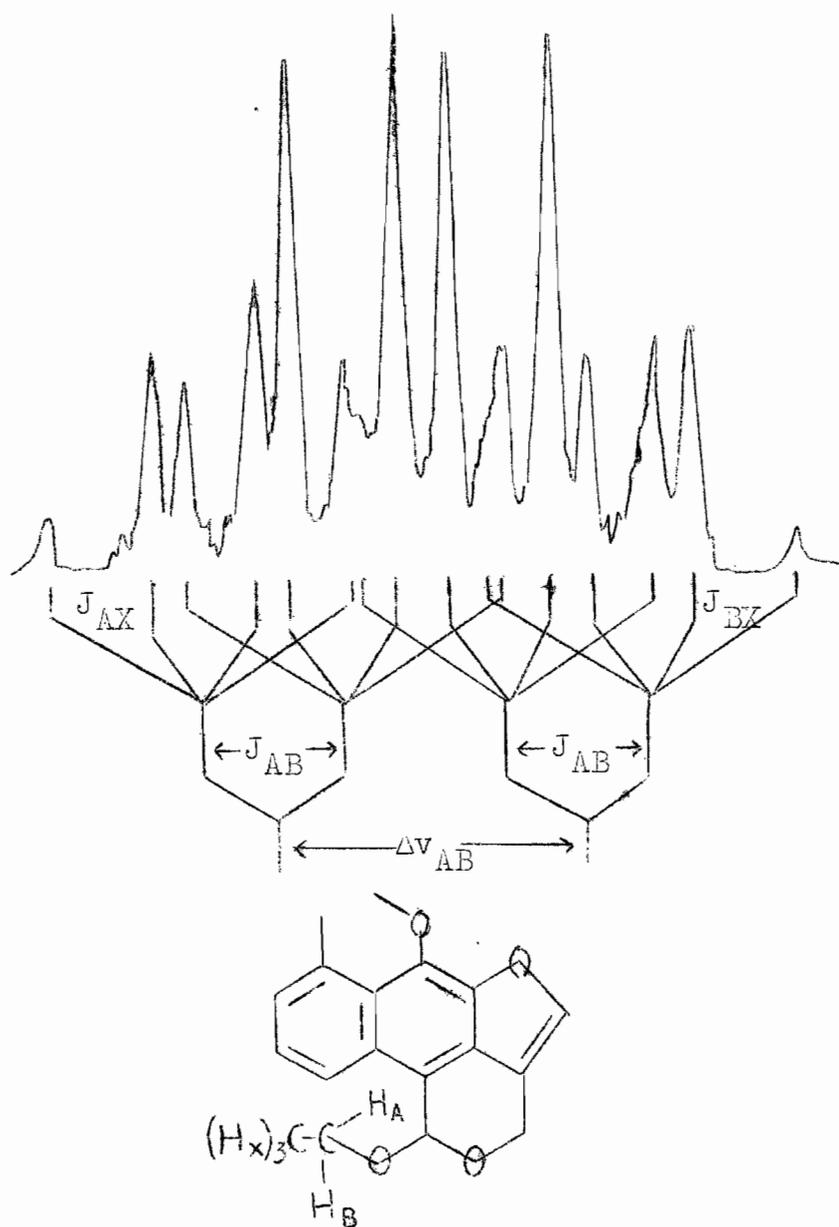


Fig. 12. ESPECTRO EN LA rnm DEL METILENO
 ETIL-ACETALICO DE M-13.
 (Ver tabla II y Fig. 5)

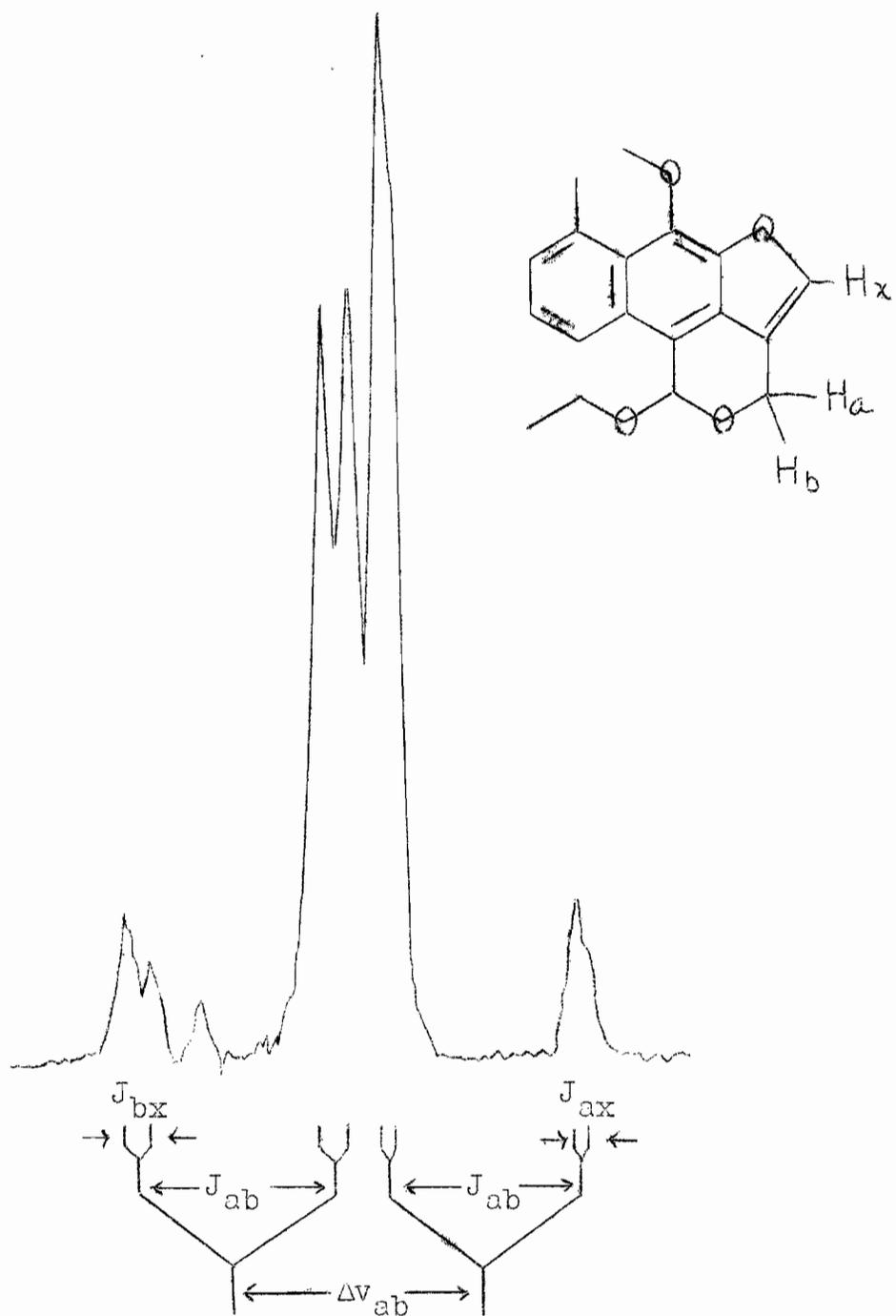


Fig. 13. ESPECTRO EN LA γ μ m DEL METILENO
 BENCIL-ACETALICO DE M-13.
 (Ver tabla II y Fig. 5).

Anteriormente se mencionó la oxidación del compuesto M-4 con ácido crómico (trióxido de cromo en ácido acético-agua). En ella se tuvieron dos hechos aparentemente anormales:

a) La obtención de un compuesto, (M-5), que conserva un grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ el cual, como se sabe, es atacado por el ácido crómico que lo oxida a $-\text{CHO}$ y luego a $-\text{CO}_2\text{H}$.

b) La pérdida en el compuesto oxidado, (M-5), de un grupo $-\text{OCH}_3$ y un $-\text{CHO}$ que estaban unidos al núcleo aromático del compuesto que sufrió la oxidación, (M-4 o, en su caso, M-1); - en tanto que se sabe que el producto obtenido por oxidación -- del anisaldehído (que sería un compuesto modelo) es el ácido anísico.

La permanencia del grupo carbinol en M-5 se ha explicado haciendo notar que el producto se obtiene como el formiato -- (VI), y que éste se hidrolisa en el procedimiento de purificación que se lleva a cabo posteriormente. No obstante lo anterior, existe la posibilidad de que en la reacción se haya -- producido el alcohol mismo, y de que ya no haya habido reactivo y/o tiempo para que el alcohol sufriera posterior oxidación.

La pérdida de los grupos en la oxidación del anillo aromático es también explicable, ya que en el caso de los compuestos aromáticos policíclicos es más fácil la oxidación del núcleo para dar la quinona, puesto que en su caso es menor la energía de resonancia (estabilidad) que se sacrifica al oxidarse un anillo. P. ej., el β metil naftaleno se oxida fácilmente a la menadiona.

Por otra parte, se tiene un ejemplo estrechamente relacionado con la oxidación discutida; este lo constituye la oxidación que se lleva a cabo en el acetato de cacalol, que se mencionó con anterioridad, y que da como producto la quinona -- M-18. También en ese caso se pierden dos grupos en las posiciones para de un anillo aromático y su sitio es ocupado por los carbonilos de la quinona que se produce.

Es evidente, sin embargo, que el proceso oxidativo de M-4 no puede llevarse a cabo por un mecanismo semejante al que ocurre con el acetato de cacalol.

En la pag. 28 se muestra un esquema probable (A), puramente conjetural, del mecanismo de dicha oxidación con ácido crómico de M-4, esquema que está de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente.

En él se indica que el proceso es iniciado por un ataque al oxígeno fenólico; para que se realice la formación del éster crómico probablemente ocurre una ruptura previa del metoxilo, la cual puede ser efectuada por el ácido crómico, ya que éste es un ácido sumamente fuerte*.

Es digna de considerarse la posibilidad de que la oxidación haya procedido en algunos casos mediante un ataque al hidrógeno acetálico, favorecido porque daría un estado de

*Agradezco al Dr. H. Kwart las estimulantes discusiones en torno a los mecanismos de oxidación propuestos en este trabajo.

transición (ión carbonio, radical libre o híbrido de ambos) -- altamente estabilizado por resonancia (23). Este habría -- dado como producto el carbonato de M-5 también fácilmente hi-- drolizable. Por este camino, sin embargo, no se podría ob-- tener el formiato (VI) que se obtuvo. (Ver el esquema corres-- pondiente, (B), en la pag. 29.

Es de esperarse que la oxidación de M-1 para dar acetato de M-5 (VII) proceda de una manera semejante a la oxidación de M-4, de modo que el mecanismo puede ser también aplicable a su caso, ya sea que el compuesto reaccione en la forma del aldehido, o que el aldehido sea oxidado al ácido antes de que los -- grupos se pierdan. Un esquema en que se consideran ambas -- posibilidades, (C), se muestra en la pag. 30.

En relación con lo anterior es interesante recordar la -- oxidación de M-5 con ácido crómico, de la cual se obtuvieron -- como productos el aldehido (IX) y una pequeña cantidad del á-- cido (X).

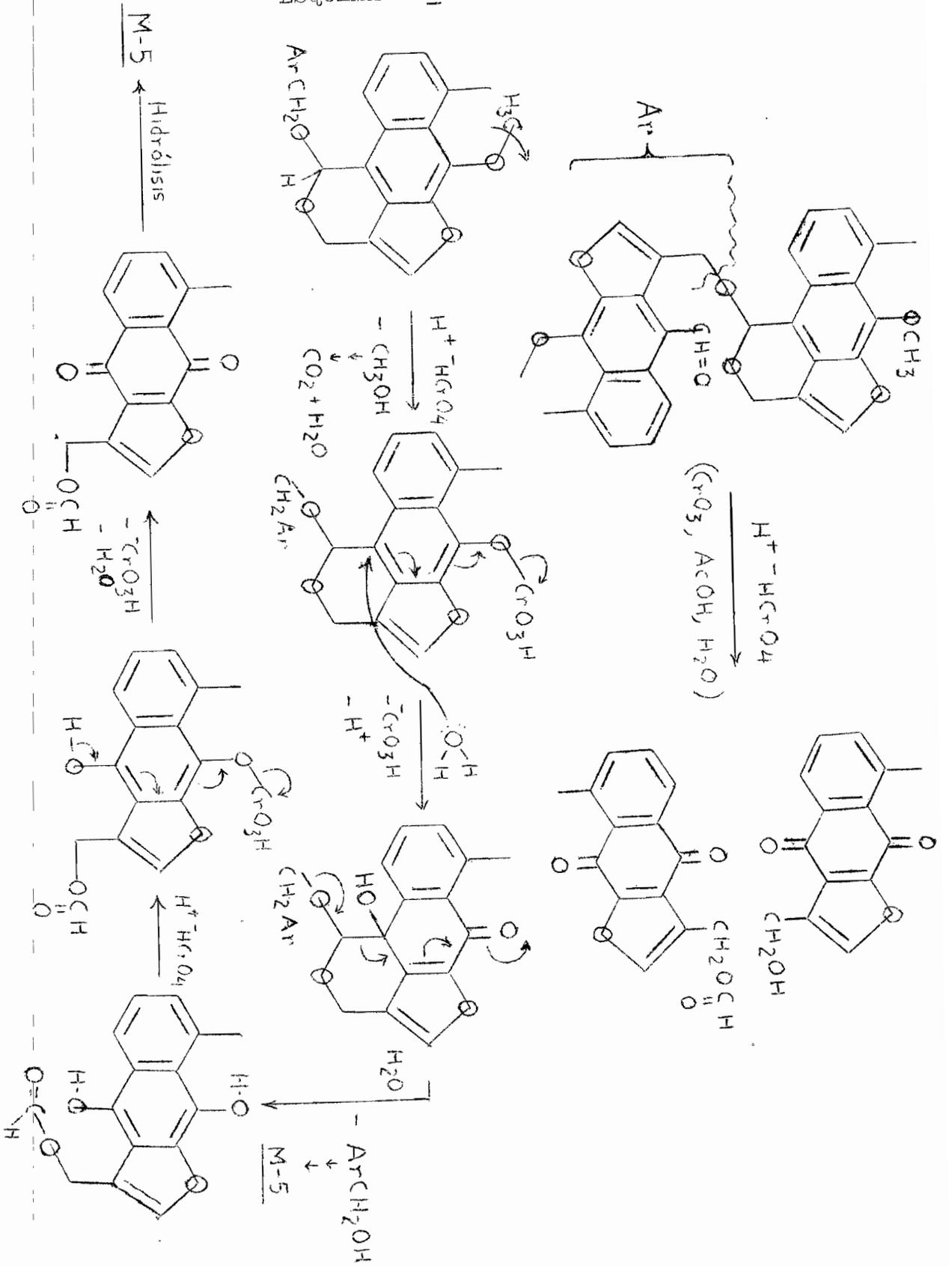
El hecho de que el aldehido no sea oxidado en su totali-- dad al ácido es posible por el hecho de que la velocidad de -- oxidación del alcohol con ácido crómico puede ser mayor que la velocidad de oxidación del aldehido (24).

Este hecho está contra la creencia general de que los al-- dehdos se oxidan mucho mas fácilmente que los alcoholes, -- creencia que proviene primordialmente de la facilidad con que se lleva a cabo la llamada autooxidación de los aldehdos --

con el aire, pero que no tiene por qué aplicarse a la oxidación realizada por agentes tales como el ácido crómico, que se realiza por un mecanismo diferente (25, 26).

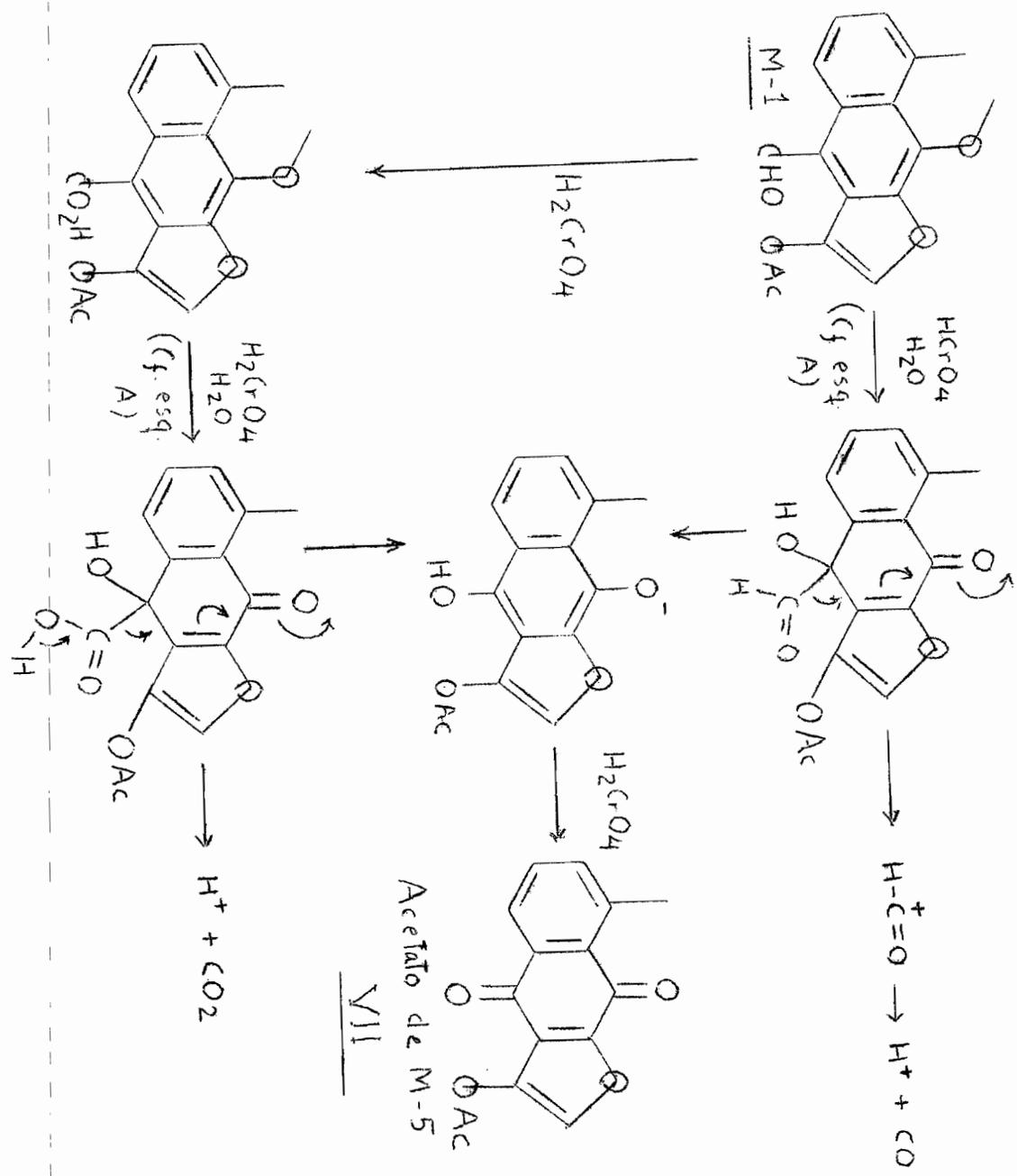
Una complicación que puede ocurrir en la oxidación mencionada es la combinación del alcohol con el aldehído en la mezcla de reacción, para formar un hemiacetal que puede ser oxidado rápidamente al éster (24, 27); éste sería hidrolisado en el medio de reacción, de modo que su formación alteraría la proporción pero no la naturaleza de los productos obtenidos.

ESQUEMA A



ESQUEMA C

Oxidación con ácido crómico de Acetato de M-7, (M-1).



PARTE EXPERIMENTAL* .

Aislamiento de los derivados furo-naftalénicos de la Cacalia decomposita A. Gray. La planta se colectó en Chihuahua. Las raíces molidas (1 kg) se extrajeron con hexano (8 l) durante 12 h. El extracto se filtró, se evaporó a sequedad y el residuo (45 g) se disolvió otra vez en hexano (dejando un poco de deshecho insoluble) y se cromatografió en alúmina (400 g). En varias fracciones eluidas con hexano cristalizó cacalol (inoloro, p.f. 89-91°) el cual fué aislado⁽²⁾. En varias fracciones eluidas con benceno-hexano 1:1 apareció cacalona (incolora, p.f. 116-118°) que se aisló⁽²⁾.

* Los puntos de fusión no son corregidos. Los espectros en el IR se determinaron en solución clorofórmica en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 21, de doble haz. Los espectros en el UV fueron hechos en solución etanólica en un espectrofotómetro Beckman DK-2. Los espectros de rmn, (ver tabla II), fueron determinados en un espectrómetro Varian A-60 por el químico Eduardo Díaz, a quien estoy agradecido. Los microanálisis elementales y las determinaciones de C-metilos, metoxilos y pesos moleculares fueron hechas por el Dr. Franz Pascher en Bonn, Alemania. Se usó alúmina Alcoa F-20 para las cromatografías en columna de más de 500 mg de sustancia; alúmina Woelm neutra, gdo. 1, para las de menos de 500 mg de sustancia, y gel de sílice G Merck para las cromatoplacas, las cuales fueron reveladas con yodo o sulfato cérico⁽²⁸⁾.

Maturinina (M-10). Las aguas madres aceitosas de donde cristalizó el cacalol se disolvieron en hexano y se cromatografiaron en 400 g de alúmina. Varias fracciones eluidas con hexano cristalizaron. Estas se reunieron* y se recrystalizaron varias veces de acetona-hexano dando agujas amarillas (140 mg) con p.f. 95-96°. UV λ max 250, 372 m μ ; ϵ 28300, 8900. -- IR v max 1675 cm⁻¹ (C=O), 1615 cm⁻¹ (C=C aromáticas). PM = 257. Análisis, encontrado: C 75.34, H 5.53, O 19.37, OCH₃ 12.15% Calculado p. C₁₆H₁₄O₃: C 75.57, H 5.55, O 18.88, un OCH₃ 12.20.

(* En todos los casos, cuando se reunieron diversas fracciones en una cromatografía, fué después de asegurarse que en ellas existía el mismo compuesto).

Oxima de M-10 (XIV). La oxima se preparó por el método de hidroxilamina en potasa etanólica (29). Se cristalizó de etanol-agua, agujas con p.f. 185°.

Encontrado: C 71.59, H 5.67, O 17.76, N 5.41%

Para C₁₆H₁₅O₃N: C 71.36, H 5.61, O 17.82, N 5.20.

Maturinona (M-18). La elución con benceno-hexano 1:3 y 1:2 en la segunda cromatografía descrita dió fracciones cristalinas, las cuales se reunieron y se recrystalizaron de cloroformo-metanol, dando agujas amarillas (90 mg) con p.f. 168-169°. UV λ max 246, 288 m μ ; ϵ 21500, 10000. IR v max 1660 cm⁻¹ (C=O quinonoides), 1580 cm⁻¹ (C=C aromáticas). La sustancia es idéntica con la naftofurandiona obtenida por oxidación del acetato de cacalol con DDQ y trióxido de cromo (3).

Encontrado: C 74.02, H 4.30, O 21.26

Para $C_{14}H_{10}O_3$: C 74.33, H 4.46, O 21.22

Maturona (M-5). Las raíces extraídas con hexano (ver -- arriba) se hirvieron a reflujo con 8 l de benceno durante 24 horas, dos veces. Los extractos bencénicos reunidos se evaporaron a sequedad; el aceite café residual (35 g) se disolvió en 2 l de benceno-hexano (1:1) y se cromatografió en 700 g de alúmina. Las fracciones eluidas con benceno-hexano en diferentes proporciones dejaron sólo residuos aceitosos. Las -- eluidas con benceno dieron varias fracciones cristalinas que se reunieron y se recristalizaron de acetona-hexano y acetona-éter. Se obtuvieron agujas amarillas (2.5 g), p.f. 169-170°. U.V λ max 250, 298 y 354 m μ ; ϵ 29000, 6500, 3260. IR ν max (cm $^{-1}$) 3500 (O-H), 1670 con inflexión en 1690 (C=O quino- noides), 1600 (C=C aromáticas).

Encontrado: C 69.51, H 4.21, O 26.45 PM (masas) 242.

Para $C_{14}H_{10}O_4$: C 69.42, H 4.16, O 26.42

Acetato de M-5 (VII). Fué preparado por el método de an hidrido acético-piridina (30). El producto se cristalizó de metanol en la forma de agujas amarillas con p.f. 149-150°. - UV λ max 252, 297 m μ ; ϵ 17000, 6060. IR ν max (cm $^{-1}$) 1740 (acetato), 1670 (C=O quinonoide), 1590 (C=C aromáticas). Espectro de masas: picos de m/e en: 284 (ión molecular), 242, -

224 (pico base), 196, 168 y 140.

Encontrado: C 67.43, H 4.45, O 28.31 PM (masas) 284.

Para $C_{16}H_{12}O_5$: C 67.60, H 4.26, O 28.14

Dimaturina (M-4). La elución con benceno, éter y éter-cloroformo en la cromatografía descrita anteriormente dió -- fracciones cristalinas. Estas se reunieron y recrystalizaron de acetona y cloroformo-acetona proporcionando M-4 como agujas amarillas (3.4 g), p.f. 201-203°. UV λ max 250, 338, 352 m μ ; ϵ 21100, 3330, 2400. IR ν max 1660 cm^{-1} (CH=O) 1615 cm^{-1} - (C=C aromáticas).

Encontrado: C 73.24, H 5.02, O 21.77, OCH_3 11.83, PM 567.

Para $C_{32}H_{26}O_7$: C 73.55, H 5.02, O 21.43, dos OCH_3 11.37.

Maturina (M-7). Las aguas madres de la cristalización del acetal M-4 se evaporaron. Por cristalización del residuo en éter, se obtuvo M-7 como pequeñas agujas, (1.4 g), p.f. --- 119-121°. UV. λ max 251, 353 m μ ; ϵ 27000, 8550. IR ν max -- (cm $^{-1}$) 3460 (O-H), 1660 (CH=O), 1615 (C=C aromáticas). PM 264.

Encontrado: C 71.14, H 5.29, O 23.64, CCH_3 4.87, OCH_3 11.37%

Para $C_{16}H_{14}O_4$: C 71.10, H 5.22, O 23.68, un CCH_3 5.55, un OCH_3 11.47

Oxima de M-7. (III). Fué preparada de manera similar a la oxima de M-10. Se cristalizó de benceno formando agujas -- con p.f. 220-221°.

Encontrado: C 67.24, H 5.11, O 22.55, N 5.09%

Para $C_{16}H_{15}O_4N$: C 67.36, H 5.30, O 22.43, N 4.91.

Acetato de M-7 (M-1). Fué preparado por el método de anhídrido acético-piridina (30). El producto se recrystalizó de éter-hexano en forma de agujas amarillas con p.f. 86°. Se demostró que el acetato es idéntico al compuesto M-1 aislado de la planta.

Acetal metílico de M-7 (M-14). El residuo aceitoso que quedó al evaporar las aguas madres de maturina (M-7), se disolvió en metanol. Por concentración se cristalizó el acetal (M-14). Hojuelas blancas (40 mg), p.f. 150-151°. UV λ max 218, 250, 335, 349 m μ ; ϵ 16300, 6500, 10000, 8700. El espectro en el IR no muestra bandas de hidroxilo ni de carbonilo.

Encontrado: C 72.02, H 5.52, O 22.55, OCH_3 21.98%

Para $C_{17}H_{16}O_4$: C 71.82, H 5.67, O 22.51, dos OCH_3 21.81.

Acetal etílico de M-7 (M-13). Las raíces extraídas con benceno, (ver arriba), se hirvieron a reflujo con etanol (8 l) durante 24 h, El aceite residual, (40 g), de la evaporación del etanol se disolvió en benceno caliente y el material insoluble se descartó. La solución bencénica (100 ml) se cromatografió en alúmina (200 g). Las fracciones cristalinas eluidas con benceno se reunieron y se recrystalizaron de acetona-hexano dando hojuelas incoloras (450 mg) con p.f. 100-101°. UV λ max 218, 250, 335, 350 m μ ; ϵ 13800, 55000, 8300, 8900.

El espectro en el IR no mostró bandas de hidroxilo ni carbonilo.

Encontrado: C 72.20, H 6.06, O 21.71, PM 316.

Para $C_{18}H_{18}O_4$: C 72.46, H 6.08, O 21.46.

Compuesto M-1. Usando éter de petróleo como disolvente, se extrajeron en un Soxhlet hasta agotamiento 300 g de raíces molidas de matarique. Se dejó evaporar lentamente el extracto durante varios días, y se filtró el sólido que se separó. Por recristalización de éter-hexano se obtuvieron 60 mg, placas anaranjadas con p.f. 83-85°. La muestra analítica de M-1, (cristalizada de éter, agujas amarillas), tuvo un p.f de 85-86° IR ν max (cm^{-1}) 1730 (acetato), 1668 (CH=O), 1615 (C=C aromáticas).

M-4 a partir de M-7. Se disolvieron 60 mg de M-7 en 4 ml de ácido acético caliente; después de algunos minutos aparecieron cristales en la solución, que se diluyó con agua. El precipitado cristalino se filtró, se lavó con agua y se recristalizó de acetona dando agujas amarillas (200 mg), p.f. 202-203°. Este producto fué idéntico con el acetal M-4 obtenido de la planta.

Dihidro M-7 (IV). A una solución de M-7 (100 mg) en éter anhidro (30 ml) se añadieron 200 mg de hidruro de litio y aluminio (HAL). La mezcla se hirvió a reflujo durante 2 h. El exceso de HAL se descompuso mediante la adición de acetato de etilo y agua. La fracción orgánica se separó y se lavó

con ácido clorhídrico diluido, luego con agua y se evaporó a pequeño volúmen. El producto cristalino que se obtuvo así, se purificó a través de varias cristalizaciones en acetato de etilo, obteniéndose agujas blancas (40 mg) con p.f. 175-177°. UV λ max 249,332, 348 m μ ; ϵ 66300 9150, 8100. El espectro en el IR no mostró bandas de carbonilo ni de oxhidrilo.

Encontrado: C 70.81, H 5.74, O 23.44 %

Para $C_{16}H_{16}O_4$: C 70.57, H 5.92, O 23.50.

Diacetato de dihidro M-7 (V). La acetilación del derivado dihidro (V) con anhídrido acético-piridina (30), y la cristalización del producto en éter, proporcionó agujas incoloras con p.f. 143.5-144.5°. Absorción en el IR en 1735 cm^{-1} (C=O de acetatos).

Encontrado: C 67.37, H 5.74, O 26.99 %

Para $C_{20}H_{20}O_6$: C 67.40, H 5.66, O 26.94.

M-14 a partir de M-7. A una solución de M-7 (240 mg) en cloroformo (10 ml) y metanol (20 ml), se agregaron 20 ml de ácido clorhídrico al 20 %. La solución se hirvió a reflujo 15 min. El acetal metílico (M-14) cristalizó al concentrar la solución, (150 mg) p.f. 150-151°. Cuando el acetal M-4 se trató con ácido clorhídrico en las mismas condiciones dió también el acetal metílico M-14.

En otro procedimiento 20 mg de M-7 se disolvieron en 2 ml de metanol caliente. Se agregó una gota de ácido clorhídrico concentrado y la solución se concentró a la mitad de su volúmen.

Al enfriar cristalizó M-14 que se filtró y se lavó con metanol dando hojuelas blancas (12 mg) con p.f. 151°. Se comprobó su identidad con la del acetal M-14 obtenido de la planta.

M-13 a partir de M-7. De una manera similar, usando etanol, se preparó el acetal etílico (M-13). p.f. 100-101°. Se probó que era idéntico con el producto aislado del extracto etanólico de la planta.

Oxidación con ácido crómico de M-4. A una solución de M-4 (500 mg) en ácido acético (180 ml), agitada mecánicamente, se agregó una solución de trióxido de cromo (450 mg) en agua (2 ml) y ácido acético (2 ml), manteniendo la temperatura por abajo de 15°. La mezcla se dejó estar a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agregó agua (600 ml). El precipitado se filtró y lavó con agua. El producto seco se cromatografió en alúmina (15 g). De las fracciones menos polares, eluidas con benceno, se obtuvo el formiato de M-5 (IV), (30 mg). La muestra analítica cristalizada en acetato de etilo tuvo un p.f. de 170-171°. IR ν max (cm^{-1}) 1725 y 1160 (formiato), 1570 (C=O quinonoides), 1590 (C=C aromáticas). nmr ; señal sencilla en 1.77 τ (1 H) (protón del formilo).

Encontrado: C 66.26, H 4.13, O 29.66 %

Para $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$: C 66.67, H 3.73, O 29.60.

Las fracciones mas polares de la cromatografía, eluidas con benceno y benceno-éter, se reunieron y se recrystalizaron

de benceno-hexano obteniéndose agujas amarillas (170 mg) con p.f. 169-170°. La sustancia fué igual al compuesto M-5 aislado de la planta.

Oxidación con ácido crómico de M-1. Una solución de M-1 (125 mg) en ácido acético (5 ml), se oxidó con trióxido de cromo (100 mg) en agua (0.5 ml). El producto se cristalizó de metanol obteniéndose agujas amarillas (85 mg), p.f. 150°. Se demostró que el producto es idéntico con el acetato de M-5.

Oxidación con trióxido de cromo de M-5. Se oxidó el compuesto M-5 (300 mg) disuelto en ácido acético (8 ml), con una solución de trióxido de cromo (300 mg) en agua (1 ml) y ácido acético (1 ml), dejándose a temperatura ambiente durante 30 min. La solución se diluyó con agua fría y se extrajo con cloroformo. La capa orgánica se lavó con agua, se extrajo con solución saturada de bicarbonato sódico, se lavó con agua y se evaporó a sequedad. La cristalización del producto (quinona-aldehído X) en acetona proporcionó agujas amarillas (160 mg), p.f. 215-217°. UV λ max 252 m μ ; ϵ 23000. IR ν max 1670 cm^{-1} (C=O quinonoides), 1585 cm^{-1} (C=C aromáticas).

Encontrado: C 70.16, H 3.10, O 26.88, PM 243.

Para $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$: C 70.00, H 3.36, O 26.64.

La solución acuosa alcalina (bicarbonato sódico), obtenida en la reacción anterior, se aciduló con ácido clorhídrico diluido y se extrajo con cloroformo. La solución clorofórmica se lavó con agua y se evaporó; se le añadió éter,

cristalizando la quinona-ácido XI (25 mg). Se recrystalizó de cloroformo-éter obteniéndose en forma de prismas amarillos con p.f. 238°. IR v max (cm^{-1}) 1740 (carboxilo), 1680 (C=O quinooides), 1585 (C=C aromáticas).

Encontrado: C 64.94, H 3.12 %

Para $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$: C 65.63, H 3.15.

Acetilación reductora de M-5. A una solución de 100 mg de M-5 en 2 ml de anhídrido acético, se le añadieron 50 mg de acetato de sodio y 150 mg de polvo de zinc. La mezcla se calentó a reflujo durante 45 min. y se diluyó con agua (20 ml). después de que el anhídrido acético se hidrolizó, el precipitado se extrajo con acetato de etilo. La solución orgánica se lavó con agua, en seguida con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5 % y finalmente con agua. La capa orgánica se evaporó a sequedad y el residuo se recrystalizó de acetona-hexano. Se obtuvo así el triacetato (IX) en forma de agujas blancas (105 mg) con p.f. 171-172°. IR v max (en KBr) 1775, con inflexión en 1730 cm^{-1} (C=O de los acetatos); 1650 y 1600 cm^{-1} (C=C aromáticas).

Encontrado: C 65.47, H 4.88, O 29.89 %

Para $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$: C 64.86, H 4.88, O 30.24.

Acetilación reductora de la quinona aldehído X. La reacción con la quinona aldehído (X) se llevó a cabo en condiciones semejantes a las descritas para M-5. El producto (p.f. 238°) mostró ser idéntico con el triacetato IX.

Oxidación con peróxido de hidrógeno de M-5. A una solución de M-5 (200 mg.) en metanol (30 ml.) y agua oxigenada del 40 % (30 ml.), se le añadió una solución de hidróxido de potasio (700 mg.) en agua (2 ml.). La mezcla se hirvió a reflujo durante 20 min. Se concentró a un pequeño volumen y se le agregaron 15 ml. de agua. En seguida se aciduló con ácido clorhídrico y se extrajo con éter. El extracto etéreo se evaporó a sequedad dejando un residuo aceitoso que se sublimó al alto vacío. El sólido así obtenido se recrystalizó de acetona-hexano, obteniéndose el producto (anhidrido 3-metilftálico) (XII), en forma de agujas incoloras (40 mg) con p.f. 114-115°. IR v máx. (cm^{-1}) : 1850 y 1770 (anhidrido), 1628 (C=C aromáticas). Se probó su identidad por comparación directa con una muestra auténtica (3).

Encontrado : C : 66.42, H : 3.84, O : 29.62

Para $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$: C : 66.67, H : 3.37, O : 29.60

Yodoquinona (XIII) . Una solución de M-5 (150 mg) en cloruro de tionilo (5 ml) se hirvió a reflujo durante 20 min. Al cabo de este tiempo la solución se evaporó a sequedad al vacío. El residuo sólido, cristalino (cloroquinona XII, p.f. 190°) se disolvió en 15 ml de acetona; se le agregó yoduro de sodio (1 g) y la mezcla se calentó a reflujo durante 2 h, al cabo de las cuales se vertió en agua y se extrajo con éter. El extracto etéreo se lavó con agua, con solución acuosa de bisulfito sódico y luego se evaporó a sequedad dejando un residuo que se cristalizó

de acetona-hexano. El producto (yodoquinona XII, 80 mg) se obtuvo en forma de prismas amarillos con p.f. 202-204°. IR ν_{\max} 1670 cm^{-1} (C=O quinonoides), 1600 cm^{-1} (C=C aromáticas). En el espectro de rnm se observan señales sencillas en 7.08 τ (3 H) (metilo en el núcleo aromático) y 5.30 τ (2 H) (metileno); una señal cuádruple centrada en 1.72 τ (1 H), una sencilla en 2.08 τ (1 H) y una compleja centrada en 2.33 τ (2 H) corresponden a los protones aromáticos.

Encontrado: C 47.93, H 2.99 %

Para $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{I}$: C 47.63, H 2.57.

Reducción con zinc da la yodoquinona (XIII). Una solución de la quinona XIII (50 mg) en ácido acético (6 ml) se calentó con polvo de zinc (1 g) durante 2 h, al baño de vapor. Se filtró la mezcla, se diluyó con agua y extrajo con cloroformo. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa de bicarbonato sódico, en seguida con agua, y se evaporó a sequedad. El residuo obtenido (40 mg) se cromatografió en alúmina (5 g); las primeras fracciones eluidas con benceno se reunieron y evaporaron. Por recristalización de acetona-hexano se obtuvo la quinona (M-18) (10 mg) con p.f. 163-165°. Esta es idéntica al compuesto M-18 aislado de la planta.

Pirólisis del acetal M-4. Una mezcla íntima de M-4 (1.5 g) y paladio en carbón al 5 % (2 g) se calentó durante 1 hora a 320°. La mezcla se extrajo con benceno y la solución bencénica se evaporó a sequedad, dejando un residuo aceitoso.

Este mostró en el espectro de rnm 3 señales sencillas, en 7.75, 7.30 y 5.68 τ (3 H cada una), correspondientes a dos metilos aromáticos y un metoxilo, respectivamente; una señal triple en 1.78 τ (1 H), una sencilla en 2.32 τ (1 H) y una señal compleja centrada en 2.68 τ (3 H) que corresponden a los protones del núcleo naftalénico.

El aceite mencionado se disolvió en metanol y se trató con ácido pícrico. Al concentrar la solución cristalizó el picrato como hojuelas café (150 mg) con p.f. 144-145°.

Encontrado: C 55.28, H 3.94, O 31.02 %

Para $C_{19}H_{17}O_8N_3$: C 54.94, H 4.13, O 30.82.

Oxidación con trióxido de cromo de M-10. Se oxidó el compuesto M-10 (100 mg) disuelto en ácido acético (4 ml) con una solución de trióxido de cromo (110 mg) en agua (0.5 ml). El producto obtenido se cristalizó de acetona-hexano dando agujas amarillas (45 mg) con p.f. 168-169°. Se probó que dicho producto es idéntico con el compuesto M-18 obtenido del extracto de las raíces.

La reducción acetilante del producto anterior (M-18) dió el diacetato de la hidroquinona (XV). Prismas incoloros con p.f. 202-204°. IR ν max 1770 cm^{-1} (C=O de los acetatos), 1650 y 1535 cm^{-1} (C=C aromáticas).

Encontrado: C 69.20, H 5.05, O 25.34 %

Para $C_{18}H_{16}O_5$: C 69.22, H 5.16, O 25.62.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- M. Martínez. Las plantas medicinales de México.
Ed. Botas, México, 1939, pág. 103.
- 2.- J. Romo y P. Joseph-Nathan. Tetrahedron, 20, 2331, (1964).
- 3.- P. Joseph-Nathan, J.J. Morales y J. Romo. Tetrahedron,
en prensa. 22 501-7 (1966)
- 4.- G.V.D. Tiers. J. Phys.Chem. 62, 1151, (1958).
- 5.- L.M. Jackman. Nuclear magnetic resonance spectroscopy.
Pergamon Press, London, 1959, pág. 23.
- 6.- J.R. Dyer. Applications of absorption spectroscopy of
organic compounds. Prentice Hall, London, 1965.
- 7.- J.C.D. Brand y G. Eglinton. Applications of spectroscopy
to organic chemistry. Oldbourne press, London -
1965.
- 8.- R.M. Silverstein y G.C. Bassler. Spectrometric identifi-
cation of organic compounds. Wiley, N.Y., 1964.
- 9.- The Ring Index. comp. Num. 3009.
- 10.- T.A. Geissman en: Biogenesis of natural compounds, (P.,
Bernfeld, Ed.). Pergamon press, London, 1963. pág.
563 y sigs.
- 11.- G.A. Swan en: Elucidation of structures by physical and
chemical methods, (A. Weissberger, Ed.). Interscien-
ce pub., N.Y., 1963. pág. 467.
- 12.- K.H. Overton. Ibid. pág. 14.
- 13.- a) H. Budzikiewics, C. Djerassi y D.H. Williams. Interpre-
tation of mass spectra of organic compounds. Holden-
Day, S. Fco., 1964. pág. 162 y sigs.

- b) G. Spitteller y M. Spitteller-Friedmann. Angew. Chem., 77, 393 (1965).
- 14.- A. Maccoll. Quart. Revs. 1, 17, (1957).
- 15.- a) K. Nakanishi. Infrared absorption spectroscopy, practical. Holden-Day, S. Fco., 1962. pág. 43.
b) L.J. Bellamy. The IR spectra of complex molecules. - Methuen and Co., London, 1958, pág. 155.
- 16.- Sadtler, I.R. spectra. Nums. 3010, 3886, 3887 y 19176.
- 17.- L.M. Jackman (cita 5). pág. 82 y sigs.
- 18.- W.L. Meyer et al. J. Am. Chem. Soc. 87, 1573, (1965).
- 19.- E.I. Snyder. Ibid, 85, 2624, (1963).
- 20.- J.S. Waugh y F.A. Cotton. J. Phys. Chem., 65, 562, (1961)
- 21.- R.H. Bible. Interpretation of nmr spectra. Plenum press. N.Y., 1965.
- 22.- N.S. Bhacca y D.H. Williams. Applications of nmr spectroscopy in organic chemistry. Holden-Day, S. Fco. 1964, pág. 42 y sigs.
- 23.- J. Rocek. Tetrahedron Letters. No. 4. 135. (1962).
- 24.- W.A. Mosher y D.M. Preiss, J. Am. Chem. Soc., 75, 5605, -- (1953).
- 25.- J. Rocek. Tetrahedron Letters, No. 5, 1, (1959).
- 26.- H. Kwart. Chem. and Ind., (London), 610, (1962) y citas ahí dadas.
- 27.- Cf. H. Kwart, y P.S. Francis. J. Am. Chem. Soc., 77, 4907, (1955).

- 28.- a) Merck.. Chromatographie., E. Merck A.G., Darmstadt,
1959.
- b) E. Stahl: Thin Layer chromatography. Academic press,
N.Y., 1964.
- 29.- R.L. Shriner, R.C. Fuson y D.Y. Curtin. The systematic --
identification of organic compounds. Wiley, N.Y. -
1964. pág. 289-290.
- 30.- Ibid. pág. 247.
- - - - -

CONCLUSIONES .

Se determinó la estructura química de ocho nuevas sustancias obtenidas de la raíz del matarique (*Cacalia decomposita* A Gray). Estas sustancias son derivados del nafto (2,3-b) furano; sus fórmulas estructurales se muestran en el esquema de la pag. 16. Se describen las propiedades físicas y espectroscópicas de estas sustancias y se discuten algunas de sus características y reacciones particularmente interesantes. Se reportan las propiedades de varias sustancias que se prepararon durante el trabajo de elucidación de estas estructuras y que no habían sido descritas con anterioridad en la literatura. Sus fórmulas se muestran en la pag. 17.